

Bleaching activators, in tablet form - for addition to washing agents**Patent Number : NL7307820***International patents classification : C11D-003/00 C11D-007/60 C11D-010/00 C11D-017/00 D06L-003/02***• Abstract :**

NL7307820 A Title compsns for use in perhydrate-contg. textile washing agents consist essentially of (a) 85-98 wt. % of a granular bleach activator which forms peracids with H2O2 and having an activation value, as determined by filtration ≥ 3 , (b) 0.2-5 wt. % of a water-sol film-forming polymer as a coating over the activator granules, (c) 1.6-15 wt. % of a water-sol. or - swellable starch and/or carboxymethyl starch and (d) 0.2-1.5 wt. % Mg or Ca salts of 16-20 fatty acids. Pref. bleach activator is tetraacetylglycoluril, coated e.g. with carboxymethylcellulose, gelatine, polyvinyl alcohol, etc. The starch is e.g. Na carboxymethyl starch or potato flour. The lubricant is pref. Mg or Ca stearate. The tabletting props of the mixt. are improved by the addn. of an inorg. adsorbing agent such as colloidal silica. The dissolution props of the tablets can be improved by the addn. of a surfactant such as Na lauryl sulphate.

• Publication data :Patent Family : NL7307820 A 19740107 DW1974-03 *

BE-801658 A 19740102 DW1974-04

ZA1007345 A 19740128 DW1974-11

ZA7304510 A 19740128 DW1974-11

DE2263939 A 19740711 DW1974-29

FR2236930 A 19750314 DW1975-17

GB1423536 A 19760204 DW1976-06

AT7309811 A 19761115 DW1976-50

CH-594047 A 19771230 DW1978-02

DE2263939 C 19830113 DW1983-03

NL-180681 B 19861103 DW1986-47

Priority n° : 1972DE-2263939 19721229Covered countries : 8Publications count : 11**• Patentee & Inventor(s) :**Patent assignee : (HENK) HENKEL & CIE GMBH**• Accession codes :**Accession N° : 1974-04935V [03]**• Derwent codes :**Manual code : CPI: A12-B A12-W12 D11-

B1

Derwent Classes : A97 D25**• Update codes :**Basic update code : 1974-03Equiv. update code : 1974-04; 1974-11;

1974-29; 1975-17; 1976-06; 1976-50; 1978-

02; 1983-03; 1986-47

50

Int. Cl.:

D 061, 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES  PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 8 i, 1

10
11

Offenlegungsschrift 2 263 939

21
22
23
24

Aktenzeichen: P 22 63 939.0
Anmeldetag: 29. Dezember 1972
Offenlegungstag: 11. Juli 1974

Ausstellungsriorität: —

30
31
32
33

Unionspriorität
Datum: —
Land: —
Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete, Bleichaktivatoren
enthaltende Tablette

61

Zusatz zu: —

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Henkel & Cie. GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Boeck, Alexander, Dipl.-Chem.Dr.; Berg, Markus, Dipl.-Chem.Dr.;
Ilc, Vlado, Dipl.-Chem.Dr., 4019 Monheim

DE 2 263 939

ORIGINAL INSPECTED

Patentanmeldung

D 4648

"Zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete, Bleichaktivatoren enthaltende Tablette"

Es sind Waschmittel bekannt, die neben den üblichen reini-
gend wirkenden Waschaktivsubstanzen, Aufbausalzen und blei-
chend wirkenden Perverbindungen sogenannte Bleichaktivatoren
enthalten. Bei diesen Aktivatoren handelt es sich um Carbon-
säurederivate, die mit den Perverbindungen unter Bildung von
Persäuren reagieren und damit die Bleichwirkung der Gemische
erhöhen bzw. eine Bleichung bei verhältnismäßig niedrigen
Waschtemperaturen ermöglichen. Die Lagerung derartiger Wasch-
mittel wirft jedoch erhebliche Probleme auf, da unter dem
Einfluß höherer Luftfeuchtigkeit bereits bei Raumtemperatur
die Perverbindungen und Bleichaktivatoren miteinander reagieren
können, was zu einem Verlust an Aktivsauerstoff führt. Sind
oxydationsempfindliche Stoffe zugegen, beispielsweise optische
Aufheller, so können diese oxydativ zerstört werden. Häufig
tritt dabei gleichzeitig ein unangenehmer Geruch auf, der auf
flüchtige Oxydationsprodukte zurückzuführen ist. Aber auch
in solchen Waschmitteln, in denen die Perverbindungen mit
Hüllsubstanzen versehen oder getrennt von den übrigen Wasch-
mittelbestandteilen aufbewahrt sind, um eine Wechselwirkung
mit den übrigen Bestandteilen auszuschalten, können Störungen
auftreten. Da die Bleichaktivatoren sehr reaktionsfähige
Acylierungsmittel darstellen, können sie mit empfindlichen
Waschmittelbestandteilen, z.B. Duftstoffen oder optischen
Aufhellern reagieren und diese in ihren Eigenschaften beein-
trächtigen.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die aus dem Bleichaktivator bestehenden Pulverpartikel mit einem Überzug zu versehen, um Wechselwirkungen mit dem Aktivator und den Perverbindungen zu vermeiden. Als Überzugsmittel wurden beispielsweise wasserlösliche, hochmolekulare Verbindungen, wie Polyglykole, Polyvinylalkohol oder Celluloseäther, oder wasserunlösliche Stoffe, wie Fettsäure oder Fettalkohole empfohlen, die auf den Aktivator aufgesprüht oder aufgranuliert werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese wasserlöslichen Verbindungen nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerbeständigkeit führen. Die bekannten unlöslichen Überzugsmittel bewirken zwar eine gewisse Zunahme der Lagerbeständigkeit, jedoch ist die Lösungsgeschwindigkeit der umhüllten Partikel in kaltem oder mäßig warmem Wasser zu gering. Das führt dazu, daß die Mittel bei der Anwendung in automatischen Waschmaschinen zum Teil ungelöst in den Einspülvorrichtungen zurückbleiben bzw. sich nicht genügend schnell in der nur mäßig warmen Lauge auflösen, so daß die Bleichwirkung in dem besonders wichtigen Bereich von 40° bis 60°C unzureichend ist.

Weiterhin kann es für den Verbraucher erwünscht sein, ein einheitlich zusammengesetztes, bleichendes Waschmittel sowohl für pflegeleichte, d.h. bei 40° bis 60°C zu waschende Textilien als auch für Kochwäsche zu verwenden. Voraussetzung hierzu ist, daß das Waschmittel wahlweise im niedrigen wie im hohen Temperaturbereich gute Bleicheigenschaften besitzt. Die herkömmlichen Waschmittel erfüllen diese Voraussetzung jedoch nicht vollkommen.

Durch die vorliegende Erfindung werden diese Nachteile vermieden bzw. eine erhebliche Verbesserung erzielt. Gegenstand der Erfindung ist eine zur Verwendung in perhydrathaltigen Textilwaschmitteln geeignete Tablette, gekennzeichnet im wesentlichen durch einen Gehalt von 85 bis 98 Gew.-% mindestens eines mit Wasserstoffperoxid Persäuren bildenden körnigen Bleichaktivators, dessen durch Tritation

bestimmter Aktivierungswert mindestens 3 beträgt, 0,2 bis 5 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren, mit dem die aus dem Bleichaktivator bestehenden Körner überzogen sind, 1,6 bis 15 Gew.-% einer in Wasser löslichen bzw. quellbaren Stärke und/oder Carboxymethylstärke sowie 0,2 bis 1,5 Gew.-% an Magnesium- und/oder Calciumsalzen von gesättigten, 16 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Fettsäuren.

Geeignete Tabletten weisen einen Durchmesser von 5 bis 50 mm und eine Dicke von 2 bis 25 mm auf.

Als Bleichaktivatoren, die mit Wasserstoffperoxid bzw. Perhydralen in wässriger Lösung organische Persäuren bilden, kommen beispielsweise N-Acyl-, O-Acyl-Verbindungen sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester in Frage, deren Aktivierungswert für die Perverbindungen (= Titer) wenigstens 3, vorzugsweise wenigstens 4,5 ist. Dieser Aktivierungswert wird in folgender Weise bestimmt:

Lösungen, die 0,615 g/l $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (4 mMol/l) und 2,5 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ enthalten, werden nach Erwärmen auf 60° C mit 4 mMol/l Aktivator versetzt und 5 Minuten unter Rühren auf der angegebenen Temperatur gehalten. Dann gibt man 100 ml dieser Flüssigkeit auf ein Gemisch von 250 g Eis und 15 ml Eisessig und titriert sofort nach Zugabe von 0,35 g Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator; die dabei verbrauchte Menge an Thiosulfatlösung in ml ist der Aktivierungswert (= Titer); bei einer 100%igen Aktivierung des eingesetzten Peroxids würde sie 8,0 ml ausmachen.

Von den unten noch zu beschreibenden Typen von Aktivatoren eignen sich besonders Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 70° C, vorzugsweise wenigstens 100° C und insbesondere von wenigstens 150° C. Weiterhin soll das Äquivalentgewicht dieser Verbindungen (unter Äquivalentgewicht wird hier der Quotient aus dem Molekulargewicht

und der Anzahl im Molekül vorhandener Acylreste bzw. Kohlensäure- oder Pyrokohlensäurereste verstanden) höchstens 170, vorzugsweise höchstens 130 und insbesondere höchstens 110 sein. Zu den erfindungsgemäß brauchbaren Aktivatoren gehören

- a) die aus den DBP-Schriften 1 162 967 und 1 291 317 bekannten N-diacylierten und N,N'-tetraacylierten Amine wie z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin bzw. -äthylen-diamin, N,N-Diacetylanilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierten Hydantoine, wie z.B. die Verbindungen 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin und 1,3-Dipropionyl-hydantoin;
- b) die aus der britischen Patentschrift 1 003 310 bekannten N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, beispielsweise die Verbindungen N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesyl-benzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid, und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid;
- c) die in der schweizerischen Patentschrift 407 387 beschriebenen N-acylierten cyclischen Hydrazide, acylierten Triazole oder Urazole wie z.B. das Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- d) die in der DP-Anmeldung P 17 19 574.3-43 beschriebenen O,N,N-trisubstituierten Hydroxylamine wie z.B. O-Benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-p-Methoxy-benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin und O,N,N-Triacetyl-hydroxylamin;
- e) die aus der DOS 1 801 713 bekannten N,N'-Diacyl-sulfurylamide, beispielsweise N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid, und N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid;
- f) die Triacylcyanurate, beispielsweise Triacetylcyanurat und Tribenzoylcyanurat der DAS 1 294 919;
- g) die aus der schweizerischen Patentschrift 347 930 bzw. der DBP-Schrift 893 049 bzw. der DOS 1 444 001 bekannten Carbon-säureanhydride wie z.B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäure-anhydrid, Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid;

- h) die aus der schweizerischen Patentschrift 348 682 bekannten Zuckerester, beispielsweise Glucosepentaacetat;
- i) die 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine der DOS 1 801 141, beispielsweise die Verbindungen 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin;
- j) die aus der DOS 1 594 865 bekannten Verbindungen Tetraacetyl-glykouril und Tetrapropionylglykouril;
- k) die in der DP-Anmeldung P 20 38 106.0 beschriebenen diacylierten 2,5-Diketopiperazine wie z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin; 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin;
- l) die in der DP-Anmeldung P 21 12 557.5 beschriebenen Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethyl-propylendiharnstoff (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethylderivat) insbesondere der Tetraacetyl- oder der Tetrapropionyl-propylendiharnstoff bzw. deren Dimethyl derivate;
- m) die Kohlensäureester der DOS 1 444 024, beispielsweise die Natriumsalze der p-(Äthoxycarbonyloxy)-benzoësäure und p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Von besonderem praktischem Interesse sind die unter a) und g) genannten Aktivatortypen. Bevorzugt kommt Tetraacetylglykouril in Mengen von 90 bis 97 Gew.-% zum Einsatz.

Die Bleichaktivatoren sollen in körniger, insbesondere granulierter Form vorliegen, wobei die Körner einen mittleren Durchmesser von 0,05 bis 2 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 1 mm aufweisen sollen. Die Körner sind mit einem Überzug eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren überzogen. Geeignete Polymere sind Carboxymethylcellulose und Carboxymethylstärke, Methyl- oder Hydroxyäthylcellulose, Gelatine, Alginate, Polyäthylen-

glykol, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylate und Polymethacrylate, wobei die Carboxylgruppen enthaltenden Polymeren vorzugsweise in Form der Natriumsalze vorliegen. Auch Gemische von Polymeren können verwendet werden. Die Menge der filmbildenden Polymeren soll, auf das Gesamtgewicht der Tabletten bezogen, 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.-% betragen. Als bevorzugtes Polymeres kommen Carboxymethylcellulose in Anteilen bis zu 1 Gew.-% oder Polyvinylalkohol in Anteilen bis zu 2 Gew.-% in Frage.

Bei der in den Tabletten enthaltenen Stärke kann es sich um native Stärke, wie Kartoffel-, Mais-, Weizen- oder Reisstärke oder um chemisch teilweise abgebaute bzw. chemisch abgewandelte Stärkepräparate handeln. Besonders geeignet sind native Kartoffelstärke und Carboxymethylstärke, die pro Anhydroglucose-Einheit 0,15 bis 0,5 Carboxymethylgruppen aufweist. Brauchbar ist auch ein unter dem Markennamen "Noredux" im Handel erhältliches, durch thermischen Abbau im Vakuum in Gegenwart geringer Mengen Säure und ggf. anschließende Vernetzung mit geringen Mengen Formaldehyd herstellbares Stärkepräparat, das in 5%iger wässriger Lösung bei 20° C eine Viskosität von 3000 bis 6000 cP, vorzugsweise von 4000 bis 5000 cP aufweist. Auch Gemische der vorgenannten Stärken und Stärkepräparate, insbesondere Gemische aus Carboxymethylstärke und Kartoffelstärke, sind brauchbar.

Als Gleitmittel, die in Mengen von 0,2 bis 1,5, vorzugsweise 0,4 bis 1 Gew.-% anwesend sind, kommen in erster Linie Calcium- und Magnesiumstearat, ferner die entsprechenden Palmitate und Arachinate sowie deren Gemische mit Stearaten in Frage.

Zur Verbesserung der Tablettierbarkeit und der Zerfallseigenschaften können die Gemische noch mineralische, feinpulvrige Adsorptionsmittel enthalten, insbesondere feinteiliges bzw. kolloidales Siliciumdioxid (Aerosil®) ferner Calciumhydrogenphosphat, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Magnesiumsilikat, Aluminiumoxid sowie Alumosilikate. Ihr Anteil kann bis 1,5, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 Gew.-% betragen. Das Kleben kann auch durch Beschichten der Preßwerkzeuge mit fluorhaltigen Polymeren, z.B. Teflon®, verhindert werden.

Zur Verbesserung des Lösungsvermögens können die Tabletten bis zu 2 Gew.-% eines Netzmittels enthalten, beispielsweise Natriumlaurylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumalkylsulfonat mit 10 bis 15 C-Atomen, Natriumalkylnaphthalinsulfonate bzw. andere oberflächenaktive Stoffe, wie sie nachstehend als Bestandteile des Waschmittels aufgeführt sind. Weiterhin können Farbstoffe bzw. Pigmente anwesend sein, um den Tabletten eine auffällige, z.B. gesprenkelte Färbung zu verleihen bzw. intensiv schmeckende, physiologisch unbedenkliche Bitterstoffe, um einer Verwechslung mit medikamentösen Tabletten durch den Verbraucher vorzubeugen.

Die Herstellung der Tabletten erfolgt in der Weise, daß man die Bleichaktivatoren zuvor unter Verwendung üblicher Granulier- und Sprühmischvorrichtungen mit einer wässrigen Lösung der vorgenannten wasserlöslichen Polymeren granuliert, wobei die Partikel mit einem aus dem polymeren Material bestehenden filmartigen Überzug versehen werden. Als brauchbar haben sich Lösungen mit einem Polymergehalt von 1 bis 5 Gew.-% und einer Viskosität von nicht mehr als 7000 cP erwiesen. Geeignete Vorrichtungen sind beispielsweise Granuliertrommeln bzw. mit Rührorganen ausgerüstete oder nach dem Wirbelschichtprinzip arbeitende Mischvorrichtungen. Überschüssiges Wasser wird während des Granulierens, beispielsweise durch Zuführen erwärmer Luft, oder im Anschluß daran durch Nachtrocknen entfernt. Die Granulate werden anschließend mit den übrigen Bestandteilen vermischt und bei einem Preßdruck von 100 bis 1000 kg/cm² verpreßt. Ein Durchmesser der Tabletten von 10 bis 30 mm und eine Dicke von 3 bis 20 mm hat sich als zweckmäßig erwiesen, da Tabletten dieser Größe gut zu handhaben sind und mit genügender Geschwindigkeit in kaltem Wasser zerfallen.

Die Zusammensetzung der Tabletten ist so gewählt, daß die Tablette einerseits genügend stabil ist, andererseits jedoch in Wasser von Raumtemperatur eine relativ kurze Zerfallzeit von 30 bis 60 Sekunden besitzt. Diese Eigenschaft ist von besonderer Bedeutung, da die Einspülzeit und die in die Einspülvorrichtung eingespeiste Wassermenge bei den üblichen vollautomatischen Waschmaschinen begrenzt sind. Die Tablette und der zudosierte Waschmittelvorrat lösen sich etwa in der gleichen Zeitspanne. Dadurch wird verhindert, daß das noch im trockenen Zustand in der Waschtrommel liegende Textilgut im Bereich des Zulaufs mit Lösungen unterschiedlicher Waschmittel- und Aktivatorkonzentration in Berührung kommt, was zu einem ungleichmäßigen Bleichergebnis führen könnte.

Die Konfektionierung der Tabletten kann in der Weise erfolgen, daß sie in eine Metall- oder Kunststofffolie eingesiegelt und in die mit Waschmittel gefüllte Packung eingelegt oder an der Außenseite der Packung angebracht werden. Im letzteren Falle weist die Packung vorzugsweise entsprechend eingeprägte Vertiefungen zur Aufnahme der Tabletten auf.

Die Waschmittel, mit denen die Tabletten in der vorgenannten Weise kombiniert werden können, enthalten als Hauptbestandteile oberflächenaktive Waschrohstoffe, mindestens ein Aufbausalz aus der Klasse der Polymerphosphate, Waschalkalien und Sequestrierungsmittel und Perverbindungen sowie weitere übliche Waschhilfsmittel und Zusatzstoffe. Die Mittel können in flüssiger, pulverförmiger, körniger oder auch stückiger Form vorliegen.

Als Waschrohstoffe kommen anionische Verbindungen vom Sulfonat- oder Sulfattyp in Betracht, in erster Linie Alkylbenzolsulfonate, beispielsweise n-Dodecylbenzolsulfonat, ferner Olefinsulfonate, α -Sulfofettsäuren und deren Ester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen.

Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalosalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dioxypropansulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisäthionate in Frage. Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Als zwitterionische Waschrohstoffe kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine infrage, z.B. das 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten.

Weitere geeignete nichtionische Waschrohstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthilenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. auch äthoxyliert sein können, sind verwendbar.

Als Polymerphosphate kommen in erster Linie Tripolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat infrage. Die Triphosphate können auch im Gemisch mit höher kondensierten Phosphaten, wie Tetraphosphaten, oder ihren Hydrolyseprodukten, wie sauren oder neutralen Pyrophosphaten, vorliegen.

Die Polymerphosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren ersetzt sein. Hierzu zählen insbesondere Alkalosalze der Nitrilotriessigsäure und Äthylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäuren. Diese Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carboxylierten Salzen oder durch Umsetzung von Polyäthylenimin mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopolycarbonsäuren sind Poly-(N-bernsteinsäure)-äthylenimine und Poly-(N-tricarballysäure)-äthylenimine, die analog den N-Essigsäure-derivaten erhältlich sind.

Weiterhin können komplexierend wirkende polyphosphonsäure Salze anwesend sein, z.B. die Alkalosalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylendiphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

Als Waschalkalien kommen z.B. Alkalisilikate infrage, insbesondere Natriumsilikat, in dem das Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 1 : 3,5 bis 1 : 1 beträgt. Weitere geeignete Waschalkalien

sind Carbonate, Bicarbonate und Borate des Natriums oder Kaliums.

Als weiterer Mischungsbestandteil kommen Sauerstoff abgebende Bleichmittel, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perpyrophosphate und -persilikate sowie Harnstoffperhydrat infrage. Bevorzugt wird Natriumperborat-tetrahydrat verwendet. Zwecks Stabilisierung der Perverbindungen können die Mittel Magnesiumsilikat enthalten, beispielsweise in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Perborat.

Bei der Aktivierung der Perverbindungen durch die in der Tablette enthaltenen Bleichaktivatoren werden Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, frei und es empfiehlt sich, zum Binden dieser Carbonsäuren entsprechende Alkalimengen zuzusetzen. Bei wirksamen Aktivatoren ist eine Aktivierung bereits bei Einsatzmengen von 0,05 Mol Aktivator pro g-Atom Aktivsauerstoff zu erkennen. Bevorzugt wendet man bei der Wäsche 0,1 - 1 Mol Aktivator pro g-Atom Aktivsauerstoff an.

Die Waschmittel können ferner optische Aufheller enthalten, insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(-2"-anilino-4"-morpholino-1,3,5-trizinyl-6"-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morphinogruppe eine Diäthanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine β -Methoxy-Methylaminogruppe tragen. Weiterhin kommen als Aufheller für Polyamidfasern solche vom Typ der Diarylpyrazoline infrage, beispielsweise 1-(*p*-Sulfonamidophenyl)-3-(*p*-chlorophenyl)- Δ^2 -pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfonamidogruppe eine Carboxymethyl- oder Acetylaminogruppe tragen. Brauchbar sind ferner substituierte Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino-

oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho-[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrile anwesend sein. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die Mittel können ferner Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische enthalten. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionische Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen zwischen 50° und 70°C noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

Weitere Bestandteile, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat, bacteriostatische Stoffe, wie halogenierte Phänoläther und -thioäther, halogenierte Carbanilide und Salicylanilide sowie halogenierte Diphenylmethane, ferner Farb- und Duftstoffe.

Flüssige Mittel können außerdem hydrotope Substanzen und Lösungsmittel enthalten, wie Alkalosalze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, Harnstoff, Glycerin, Polyglycerin, Di- oder Triglykol, Polyäthylenglykol, Äthanol, i-Propanol und Ätheralkohole.

Gegebenenfalls können die Waschmittel noch bekannte Schaum-dämpfungsmittel enthalten, wie gesättigte Fettsäuren oder deren Alkalimetallseifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen, höhermolekulare Fettsäureester bzw. Triglyceride, Paraffine, Trialkylmelamine und Silikonantischäummittel.

Weitere geeignete Mischungsbestandteile sind Vergrauungsinhibitoren, z.B. Natriumcelluloseglykolat, sowie die wasserlöslichen Alkalosalze von synthetischen Polymeren, die freie Carboxylgruppen enthalten. Hierzu zählen die Polyester bzw. Polyamide aus Tri- und Tetracarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen bzw. Diaminen.

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Waschmittel hängt weitgehend von deren Einsatzgebiet ab. Ihre quantitative Zusammensetzung kann folgendem Schema entsprechen (Angaben in Gewichtsprozent):

1 bis 40 % mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,

10 bis 30 % mindestens eines Aufbausalzes aus der Klasse der Polymerphosphate, Sequestrierungsmittel und Waschalkalien, 5 bis 30 % einer Perverbindung, insbesondere kristallwasserhaltiges oder wasserfreies Natriumperborat, sowie deren Gemisch mit Stabilisatoren,

0,1 bis 20 % sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die Waschaktivsubstanzen können bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 70 % aus Verbindungen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen. Die

Aufbausalze können bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Alkalimetalltriphosphaten und deren Gemischen mit Alkalimetallpyrophosphaten, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus einem Alkalimetallsalz eines Komplexierungsmittels aus der Klasse der Polyphosphonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamonotetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 75 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallsilikate, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallborate zusammengesetzt sein.

Zu den sonstigen Hilfs- und Zusatzstoffen zählen neben den optischen Aufhellern insbesondere die Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 3 % anwesend sein können, ferner die Enzyme, die in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 % vorliegen können und die Carboxymethylcellulose, deren Anteil bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 %, betragen kann.

Die erfindungsgemäßen Tabletten bzw. ihre Kombination mit Perhydraten enthaltenden Waschmitteln weisen gegenüber herkömmlichen Waschmitteln erhebliche Vorteile auf. Hervorzuheben ist insbesondere, daß auch bei Lagerung unter vergleichsweise ungünstigen Bedingungen kein Verlust an Aktivsauerstoff und Aktivierungsmittel bzw. keine Zersetzung empfindlicher Waschmittelbestandteile eintritt. Der Verbraucher hat darüberhinaus die Möglichkeit, die Bleichwirkung durch entsprechende Dosierung des Aktivators beliebig zu variieren und somit der Textilart bzw. dem Verschmutzungsgrad weitgehend und ohne Gefahr einer Textilschädigung durch ungeeignete Waschbadtemperaturen anzupassen. Bei Verwendung von Tetraacetylglykouril werden in einem Waschgang mit 4 bis 5 kg Trockenwäsche üblicherweise 3 bis 15 g Bleichaktivator benötigt, eine Menge die sich bequem in 1 bis 5 Tabletten unterbringen läßt.

BeispieleBeispiele 1 und 2

In einem Wirbelschichtmischer (Beispiel 1), in dem das zu granulierende Gemisch mittels Luft von 70°C in der Schwebe gehalten und durchmischt wurde bzw. in einem Rolltrommelmischer (Beispiel 2) besprühte man 93,5 Gewichtsteile Tetraacetylglykouril mit 0,5 Gewichtsteilen einer Natrium-Carboxymethylcellulose, die in 25 Gewichtsteilen Wasser gelöst war. Die Carboxymethylcellulose wies einen Substitutionsgrad von 0,5 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglucose-Einheit auf. Im Anschluß an die Granulierung wurde das im Wirbelschichtmischer hergestellte Granulat durch Einblasen von Luft auf Raumtemperatur abgekühlt, während das dem Trommelmischer entnommene Granulat auf Horden ausgebreitet und im Trockenschrank bei 50°C nachgetrocknet wurde. Die Granulate wiesen die folgenden Siebzahlen und Litergewichte auf:

Beispiel

Maschenweite	1	2
> 0,8 mm	-	4,6 %
> 0,4 mm	8,6 %	30,8 %
> 0,2 mm	36,6 %	36,7 %
> 0,1 mm	39,8 %	21,4 %
< 0,1 mm	14,7 %	6,4 %

Litergewicht 620 g 560 g

Die Granulate wurden mit 2,2 Gewichtsteilen einer Natrium-Carboxymethylstärke (Kartoffelstärke mit 0,25 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglucose-Einheit, Wassergehalt ca. 10 %), 3 Gewichtsteilen nativer Kartoffelstärke und 0,8 Gewichtsteilen Magnesiumstearat vermischt und bei einem Druck von ca. 400 kg/cm² zu Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm, einer Dicke von 9 mm und einem Gewicht von 3,3 g verpreßt.

Zur Prüfung der Zerfallsgeschwindigkeit wurden die Tabletten in ein 400 ml fassendes, mit 200 ml Wasser von 18° C und 16° dH gefülltes Becherglas eingeworfen. Nach einer Ruhezeit von 10 sec wurde mittels eines Magnetührers (Länge des mit Teflon [®] beschichteten Rührstabes 30 mm, Dicke 7 mm) bei einer Tourenzahl von 500 Umdrehungen pro Minute gerührt. 35 bis 40 sec. nach Versuchsbeginn (25 bis 30 sec. nach Ingangsetzen des Rührwerkes) waren die Tabletten vollkommen zerfallen und die Inhaltsstoffe innerhalb 40 sec. gelöst bzw. dispergiert.

Beispiel 3

In ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben wurden 94,1 Gewichtsteile Tetraacetylglykouril mit 0,5 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylcellulose (Substitutionsgrad 0,5) in 2%iger wässriger Lösung in einem mit Rührflügeln ausgerüsteten Mischbehälter (sog. Lödige-Mischer) granuliert. Das erhaltene, mit warmer Luft getrocknete Granulat wies bei einem Litergewicht von 550 g die folgenden Siebzahlen auf:

>0,8 mm 8,0 %, >0,4 mm 35,6 %, >0,2 mm 25,8 %
>0,1 mm 24,3 %, <0,1 mm 6,2 %

Das Granulat wurde mit 4,2 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylstärke (Substitutionsgrad 0,25), 0,6 Gewichtsteilen Magnesiumstearat und 0,6 Gewichtsteilen Aerosil zu Tabletten von 30 mm Durchmesser, einer Dicke von 8,5 mm und einem Gewicht von 3,0 g verpreßt. Der gemäß Beispiel 1 und 2 durchgeführte Lösungstest ergab eine Zerfallszeit von 30 bis 35 sec.

Beispiel 4

Im Wirbelschichtmischer gemäß Beispiel 1 wurden bei 70° C 95,5 Gewichtsteile Tetraacetylglykouril mit einer Lösung aus 1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 2000) und 20 Gewichtsteilen Wasser besprüht und granuliert. Das Granulat wies ein Litergewicht von 550 g auf und ergab folgende Siebzahlen:

>0,8 mm 0 %, >0,4 mm 5,8 %, >0,2 mm 39,5 %, >0,1 mm 45,8%
<0,8 mm 8,6 %

Nach Vermischen mit 2,6 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylstärke (Substitutionsgrad 0,23) und 0,9 Gewichtsteilen Magnesiumstearat wurden Tablettten von 20 mm Durchmesser, 9 mm Dicke und 3,0 g Gewicht hergestellt, die bei dem in Beispiel 1 angeführten Zerfallstest eine Zerfallszeit von 30 sec aufwiesen.

Beispiel 5

90 Gewichtsteile Tetraacetylglykouril wurden in einer Granuliertrommel bei 50° C mit 3 Gewichtsteilen eines Polyglykols (mittleres Molekulargewicht 9000) in 15 Gewichtsteilen Wasser besprüht und granuliert. Das Granulat bestand zu 96 % aus Teilchen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,8 mm. Dieses Vorgemisch wurde mit weiteren Zusatzstoffen vermischt und zu Tablettten von 30 mm Durchmesser und 8 mm Durchmesser verpreßt. Die Zusammensetzung lautete (in Gew.-%):

90,0 % Tetraacetylglykouril
3,0 % Polyäthylenglykol
5,5 % Kartoffelstärke
0,5 % Natriumlaurylsulfat
0,5 % Aerosil 200 [®]
0,5 % Magnesiumstearat

Die Zerfallszeit betrug 50 sec.

Beispiel 6

89 Gewichtsteile Tetraacetylglykouril wurden in einer Granuliertrommel mit einem filmartigen Überzug von 1,5 Gewichtsteilen Gelatine in 30 Teilen Wasser versehen. Das getrocknete Granulat wurde, wie in Beispiel 5 beschrieben, mit weiteren Bestandteilen zu Tabletten nachstehender Zusammensetzung verpreßt (in Gew.-%):

88,5 % Tetraacetylglykouril
1,5 % Gelatine
8,0 % Kartoffelstärke
0,5 % Natriumlaurylsulfat
1,0 % Magnesiumstearat
0,5 % Aerosil 200 ®

Die Zerfallszeit betrug 50 sec.

Verwendet man anstelle des Tetraacetylglykourils andere Aktivatoren, z.B. Tetraacetylmethylen diamin oder Tetraacetyläthylen diamin, so kommt man zu Tabletten von ähnlichen Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Bleichaktivatoren enthaltende, zur Verwendung in perhydrat-haltigen Textilwaschmitteln geeignete Tablette, gekennzeichnet im wesentlichen durch einen Gehalt von 85 bis 98 Gew.-% mindestens eines mit Wasserstoffperoxid Persäuren bildenden, körnigen Bleichaktivators, dessen durch Titration bestimmter Aktivierungswert mindestens 3 beträgt, 0,2 bis 5 Gew.-% eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren, mit dem die aus dem Bleichaktivator bestehenden Körner überzogen sind, 1,6 bis 15 Gew.-% einer in Wasser löslichen bzw. quellbaren Stärke und/oder Carboxymethylstärke sowie 0,2 bis 1,5 Gew.-% an Magnesium- und/oder Calciumsalzen von gesättigten, 16 bis 20 Kohlenstoffatomen enthaltenden Fettsäuren.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator aus Tetraacetylglykouril besteht.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator eine mittlere Korngröße von 0,1 bis 1 mm aufweist.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymere aus Natrium-carboxymethylcellulose in Mengen bis zu 1 Gew.-% besteht.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymere aus Polyvinylalkohol in Mengen bis zu 2 Gew.-% besteht.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke aus nativer Kartoffelstärke besteht.

7. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Stärkepräparat aus Natriumcarboxymethylstärke mit 0,15 bis 0,5 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukose-Einheit besteht.

8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,4 bis 1 Gew.-% an Magnesiumstearat.

9. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 Gew.-% betragenden Gehalt an mineralischen Adsorptionsmitteln.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittel aus feinteiligem Siliciumdioxid besteht.

11. Mittel nach Anspruch 1 bis 10, gekennzeichnet durch einen bis zu 2 Gew.-% betragenden Gehalt an einem oberflächenaktiven Netzmittel.

12. Mittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette einen Durchmesser von 5 bis 50 mm, vorzugsweise 10 bis 30 mm und eine Dicke von 2 bis 25 mm, vorzugsweise 3 bis 20 mm aufweist.

13. Mittel nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Textilwaschmittel kombiniert ist, wobei das Waschmittel aus einem flüssigen oder pulverförmigen, vorzugsweise körnigen Gemisch von oberflächenaktiven Waschrohstoffen, mindestens einem Aufbausalz aus der Klasse der Polymerphosphate, Waschalkalien, Sequestrierungsmittel und Perverbindungen sowie weiteren üblichen Waschmittelbestandteilen besteht.

14. Verfahren zur Herstellung der Tabletten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man den Bleichaktivator mit einer wäßrigen 1 bis 5 Gew.-% an filmbildenden Polymeren enthaltenden Lösung unter Entzug des überschüssigen Wassers granuliert und die Granulate nach Vermischen mit den übrigen Bestandteilen bei einem Druck von 100 bis 1000 kg/cm² verpreßt. 409828/0929